

5000

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001年3月22日 (22.03.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/20624 A1

(51) 国際特許分類6: H01G 9/02, 9/038, 9/155

(21) 国際出願番号: PCT/JP99/04984

(22) 国際出願日: 1999年9月13日 (13.09.1999)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY LTD.) [JP/JP]; 〒100-8405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 平塚和也 (HIRATSUKA, Kazuya) [JP/JP]. 河里 健 (KAWASATO, Takeshi) [JP/JP]. 富田成明 (TOMITA, Naruaki) [JP/JP]. 吉田直樹 (YOSHIDA, Naoki) [JP/JP]. 植口義

明 (HIGUCHI, Yoshiaki) [JP/JP]; 〒221-0863 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 数原 学 (SUHARA, Manabu) [JP/JP]; 〒245-0004 神奈川県横浜市泉区領家3-22-11 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 弁理士 小川利春, 外 (OGAWA, Toshiharu et al.); 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 鳥本鋼業ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): US.

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR

(54) 発明の名称: 電気二重層キャパシタ

(57) Abstract: An electric double-layer capacitor having a low internal resistance, a large capacitance per unit volume, and an excellent voltage holding ability. A non-aqueous electric double-layer capacitor having a separator arranged between an anode and a cathode made of carbonaceous electrodes and fabricated by superposing a sheet having a thickness of 10 to 100 microns and a porosity of 50 to 90% and a netlike spacer having a thickness of 10 to 100 microns, a rate of hole area of 30 to 85%, and a mesh opening of 50 to 350 meshes.

(57) 要約:

内部抵抗が低く、単位体積あたりの容量が大きく電圧保持性に優れる電気二重層キャパシタを提供する。

炭素質電極からなる正極と負極との間にセパレータを配置した非水系電気二重層キャパシタにおいて、セパレータとして、厚さが10~100 μmかつ空隙率が50~90%のシートと厚さが10~100 μmかつ開口率が30~85%かつ目開きが50~350 メッシュのネット状のスペーサとを重ねて使用する。

WO 01/20624 A1



明細書

電気二重層キャパシタ

技術分野

本発明は、高出力、高エネルギー密度で、電圧保持性に優れる非水系電気二重層
5 キャパシタに関する。

背景技術

従来、電気二重層キャパシタの正極と負極との間に配置されるセパレータとしてはポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、ポリエステル不織布、クラフト紙、レーヨン繊維とサイザル麻繊維混抄シート、マニラ麻シート、ガラス繊維
10 シート等が知られている（特開平9-45586、特開平1-304719等）。

セパレータの役割は、正極と負極の間を電気的に絶縁する一方、充放電に伴つて起きる電解液中のイオンの移動を円滑化することにある。

近年、大電流充放電用の電気二重層キャパシタが注目されている。ところが、
15 ポリエチレン等の有機繊維系のセパレータでは電解液の吸液性と保液性が低いため、イオン伝導度が低くて電気二重層キャパシタの内部抵抗が大きい。そのため、電気二重層キャパシタの大きな特性の一つである瞬時の大電流放電を行うと、電圧降下が大きく実用的でなかった。

また、従来の紙からなるセパレータは耐熱性、引張強度に優れているので、太陽電池とのハイブリッド電源のように大電流放電をしない電源用途に使用される
20 電気二重層キャパシタ用としては有効な場合もある。しかし、大電流充放電用の電解液が非水系である電気二重層キャパシタに従来の紙のセパレータを用いた場合は、イオン透過性が不充分である。

大電流充放電用の電気二重層キャパシタでは、低抵抗化と単位体積あたりの容量（以下、容量密度という）の増大が望まれているため、セパレータを極力薄くする必要がある。同時に、電解液の吸液性と保液性の点から、セパレータは空隙率が高い必要がある。しかし、空隙率が高い紙からなるセパレータを薄くすると、正極と負極との間の絶縁性が不充分となってミクロ的にショートし、自己放電しやすくなったり、キャパシタの製造歩留まりが低下するおそれがある。

さらに、例えば複数の電極をセパレータを介して積層したり2枚の電極をセパ
30 レータを介して巻回して電極とセパレータが密接して積み重ねられた素子に電解液を含浸させると、例えば100μm以下の厚さの紙からなるセパレータでは空

隙率を高めるにも限界があるため電解液の注液に時間がかかり、生産性に問題があつた。

そこで本発明は、耐熱性、イオン透過性に優れ、吸液性、保液性に優れるとともに、薄くても強度が高くかつ絶縁性に優れたセパレータを用いることにより、
5 低抵抗かつ高容量密度の電気二重層キャパシタを生産性よく提供することを目的とする。

発明の開示

本発明は、炭素質電極からなる正極と負極との間にセパレータを配置して素子を形成し、該素子に非水系電解液を含浸させてなる電気二重層キャパシタにおいて、前記セパレータは、厚さ $10 \sim 80 \mu\text{m}$ かつ空隙率 $50 \sim 90\%$ のシートと、厚さ $10 \sim 100 \mu\text{m}$ かつ開口率 $30 \sim 85\%$ かつ目開き $50 \sim 350$ メッシュのネット状のスペーサと、を重ねてなることを特徴とする電気二重層キャパシタを提供する。

また、本発明は、炭素質電極からなる正極と負極との間にセパレータを配置して素子を形成し、該素子に非水系電解液を含浸させてなる電気二重層キャパシタにおいて、前記セパレータは、厚さ $10 \sim 100 \mu\text{m}$ かつ空隙率 $50 \sim 90\%$ のシートと、平均粒径 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ の粒子から形成される厚さ $10 \sim 80 \mu\text{m}$ かつ空隙率 $50 \sim 85\%$ のスペーサ層と、を重ねてなることを特徴とする電気二重層キャパシタを提供する。

20 発明を実施するための最良の形態

本発明におけるシートの厚さは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ である。厚さが $10 \mu\text{m}$ 未満では強度が弱く、取扱いが難しい。厚さが $100 \mu\text{m}$ を超えると、スペーサと重ねてセパレータを構成したとき、電気二重層キャパシタ素子中のセパレータが占める体積の割合が高くなり、電気二重層キャパシタの容量密度を充分に高くできない。好ましくはシートの厚さは $20 \sim 60 \mu\text{m}$ である。

本発明におけるシートの空隙率は $50 \sim 90\%$ である。 50% 未満であると、電解液の吸液性、保液性が不充分であり、イオン透過性が不充分である。 90% を超えると、シートの強度が弱く、取扱いが難しい。特には $60 \sim 80\%$ が好ましい。また、本発明におけるシートは、実質的に開口していないことが好ましい。シートがピンホールを有しているとミクロ的なショートが起こることがあるので、ピンホールはできるだけ有していないことが好ましい。

本発明におけるシートは、ポリプロピレン製、ポリエチレン製又はポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレンサルファイド製、ポリイミド製等の不織布又はポーラスフィルム、又はセルロース紙等からなることが好ましい。特にセルロース紙は、厚さが薄くかつ空隙率が高くても強度の高いシートが得られるので好ましい。

セルロース紙を使用する場合、その密度は $0.30 \sim 0.55 \text{ g/cm}^3$ であると、電解液の吸液性、保液性に優れるので好ましい。特に $0.35 \sim 0.50 \text{ g/cm}^3$ の範囲が好ましい。

電解液の吸液性、保液性が充分な空隙率 $50 \sim 90\%$ の高空隙率シートは、厚さが例えば $100 \mu\text{m}$ 以下であると電気二重層キャパシタの容量密度は高くできるがピンホールを有しやすい。したがって電気二重層キャパシタのセパレータとして上記シート1枚を使用すると、そのピンホールによりショートすることがあり、自己放電が起こりやすくなる。

一方本発明では、セパレータが上記シートとスペーサとを重ねて構成されるため上記シートとスペーサの両方に電解液が保持されるので、上記シート1枚のみでセパレータを構成するよりも高密度のシートを使用しても充分に保液できる。密度が高ければシートがピンホールを有する確率は低くなる。また、上記シートはピンホールを有していたとしても、スペーサの存在によりセパレータを介して相対する電極間の距離を離せるので、自己放電がほとんど起こらなくなり電気二重層キャパシタの製造歩留を高められる。

さらに、本発明におけるスペーサは、開口率が高くかつシートに比べ目開きが大きいネット状のスペーサ又は空隙率の高い粒子の層からなるので、高容量の電気二重層キャパシタを製造するために、例えば複数の電極をセパレータを介して積層したり2枚の電極をセパレータを介して巻回して、電極とセパレータが密接して積み重ねられた素子に電解液を含浸させる場合、電解液の注液を短時間で行うことができ、電気二重層キャパシタの生産性を高められる。すなわち、同じ厚さのセパレータの場合、上記シート1枚で構成されるより上記シートとスペーサとからなるセパレータの方が自己放電しにくく、かつ吸液性、保液性に優れていて高容量電気二重層キャパシタの生産性を高められる。なお、ここで開口率とは、貫通している空隙の割合を示す。

上記シートは、1枚を使用してもよいが、複数枚の上記シートをスペーサと重

ねてセパレータを構成してもよい。また、上記シートを2枚のスペーサの間に挟んでセパレータを構成してもよい。この場合、セパレータの厚さは厚くなり、電気二重層キャパシタの容量密度の点では不利になるが、電解液の保持性は高まり、また上記シートやスペーサが薄くても充分に絶縁できる。また、上記シートとスペーサは、接着剤等による接着、加熱又は超音波溶接等により接合して使用してもよい。

本発明において、上記シートとしてセルロース紙を使用する場合は、レーヨン繊維からなる抄紙、セルロースとガラス繊維又は天然繊維との混抄紙等がいずれも使用できる。特に再生セルロース繊維を叩解してなる繊維を50重量%以上含んで抄造されてなる紙であることが好ましい。ここで原料となる再生セルロース繊維は、高重合度の再生セルロース繊維や溶剤紡糸レーヨン等の、通常の抄紙工程に設置された叩解機で叩解可能な再生セルロース繊維である。

叩解可能な再生セルロース繊維は、叩解処理することにより均一にフィブリル化され、かつ柔軟性が増加する。したがって、この繊維を50重量%以上含んで抄造された紙は引張強度に優れている。また、叩解処理されてフィブリル化された繊維はきわめて緻密でありかつフィブリルの断面はほぼ真円状であるので、この繊維を50重量%以上含んで抄造された紙をセパレータに使用すると、イオン透過性に優れ低抵抗となる。再生セルロース繊維を叩解してなる繊維は65重量%以上であるとより好ましく、80重量%以上であるとさらに好ましい。叩解の程度は、JIS-P8121に規定されるカナダ標準ろ水度（以下、CSF値という）が0～600mlとなるまで叩解することが好ましい。

叩解された再生セルロース繊維に配合する他の材料は特に限定されず、マニラ麻、サイザル麻、クラフトパルプ等の繊維がいずれも使用できる。また、これらの材料は、再生セルロース繊維の叩解の程度に応じて叩解することが好ましい。

本発明におけるネット状のスペーサは、厚さが10～100 μ mかつ開口率が30～90%かつ目開きが50～350メッシュである。イオン導電性を阻害せずセパレータの電解液の吸液性を高めるためには開口率が高いことが好ましく、電極間を充分に絶縁するには開口率が低く目開きが小さいことが好ましいため、上記範囲が選択される。ネット状のスペーサは、開口率は40～70%であるとさらに好ましく、目開きは120～300メッシュであるとさらに好ましい。ただしここで目開きは、1インチあたりの網目の個数を指すものとする。

また、ネット状のスペーサの厚さは、 $100\mu\text{m}$ を超えると電気二重層キャパシタの容量密度が小さくなり、 $10\mu\text{m}$ 未満であると電極間の距離が不充分となってミクロ的なショートが起こったり、ネット状のスペーサの強度が弱くなつて電気二重層キャパシタの製造時の取り扱いが困難となる。特には $20\sim50\mu\text{m}$ が好ましい。

本発明におけるネット状のスペーサは、繊維から構成されるネットであることが好ましいが、例えば、ネットではなくパンチングされたフィルムを使用することもできる。この場合、パンチングにより生じた孔の1インチあたりの数が本発明でいう目開きに相当する。

ネットを構成する繊維としては、引っ張り強度が強く、かつ電解液に対する安定性が高いものであれば特に限定されない。非水系電解液を用いる電気二重層キャパシタにおいては、キャパシタ素子内の水分を充分に除去するために高温で乾燥処理することが好ましいので、ネットは耐熱性の高い材質からなることが好ましい。上記の加熱乾燥による水分除去を効率的に行うには 150°C 以上、特には 200°C 以上の耐熱温度を有する材質が好ましい。このような耐熱繊維としては、ポリエステル、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン等の含フッ素ポリオレフィン、ポリフェニレンサルファイド等が挙げられる。

また、ネットを構成する繊維は、モノフィラメントであってもマルチフィラメントであってもよいが、セパレータの厚さを薄くするにはモノフィラメントが好ましい。ネットは、通常、繊維を平織りして構成されるが、スペーサの厚さを薄くするには繊維の繊維径は細いほど好ましく、スペーサの強度とのかねあいから $10\sim80\mu\text{m}$ が好ましい。

また、本発明ではスペーサとしてネット状のスペーサのかわりに、平均粒径 $0.1\sim20\mu\text{m}$ の粒子から形成される厚さ $10\sim80\mu\text{m}$ かつ空隙率 $50\sim85\%$ のスペーサ層を用いることもできる。この場合、スペーサは前記粒子を成形したシート状のスペーサであってもよいが、粒子を溶媒に分散させた後前記シートに塗工し乾燥して形成される塗工膜からなつてもよい。

上記粒子としては、電解液に対する安定性が高いものであれば特に限定されないが、ネット状のスペーサ同様耐熱性を有していることが好ましく、例えばシリカ、アルミナ等の無機粒子、ポリテトラフルオロエチレン等の有機粒子等が挙げられる。

本発明の電気二重層キャパシタは非水系電解液を有するので、漏れ電流を低減し、高耐電圧を確保するには、電気二重層キャパシタ素子中の水分をできるだけ除去することが必要である。セパレータ中の水分は1重量%以下であることが好みますが、例えばセルロース紙の場合は、通常3～10重量%の水分を含有している。

水分を効率よく除去するためには、セパレータを正極と負極の間に配置する前にあらかじめ90℃以上で加熱することが好み。特に大容量の電気二重層キャパシタとするために、一対の長尺状の電極をセパレータを介して巻回してなる素子に電解液を含浸させて有底円筒型容器に収容してなる円筒型、又は正極と負極とをセパレータを介して複数交互に積層してなる素子に電解液を含浸させて角型容器に収容してなる角型等の構造とする場合は、電極とセパレータにより素子を形成した後では水分除去に時間がかかりやすい。

熱処理温度が90℃未満であると、セパレータ中の水分の除去が不充分となり、漏れ電流の低減等の効果が少なくなる。あまり高くなると、セパレータを構成するシート又はスペーサが熱分解するので、それらの耐熱温度を考慮して熱処理温度は決定する。例えばシートとしてセルロース紙を使用する場合、熱処理温度が250℃を超えるとセルロース紙自体の熱分解が開始して強度が低下したり水分が発生する。熱処理時間は熱処理温度との関係により適宜選択されるが、通常3秒以上である。

熱処理の方法としては、加熱したヒータへの接触、赤外線照射、加熱空気等の方法が適宜選択される。また、加熱と同時に減圧処理を併用するとより効果的である。例えば本発明で使用されるシートやネット状のスペーサは通常巻回された状態で入手されるが、巻回された状態では加熱により短時間で効果的に脱水することは困難である。緊密に重ねない状態で加熱すると、効果的に脱水ができるので好み。

具体的には、例えばシートの巻回物とネット状のスペーサの巻回物とを広げながら乾燥雰囲気中で加熱し、順次シートとネット状のスペーサを重ねて巻き直して1つのセパレータ巻回物を作製したり、あらかじめシート巻回物とネット状のスペーサ巻回物からシートとネット状のスペーサを複数枚切断し、シートどうし、ネット状のスペーサどうしが緊密に重ならないように例えば耐熱性スペーサ網を介在させて加熱して脱水してもよい。

本発明の電気二重層キャパシタは、電極は正極、負極とも炭素材料を主成分とする炭素質電極であり、該電極と電解液との界面に形成される電気二重層に電荷を蓄積するか、電気化学的反応を含む擬似電気二重層に電荷を蓄積することを原理としている。電気二重層キャパシタの容量を大きくするためには炭素材料の比表面積は大きいことが好ましく、炭素質電極は比表面積100～2500m²/gの炭素材料と有機バインダとからなることが好ましい。

炭素材料としては活性炭、カーボンブラック、ポリアセン、メソフェーズ層を有する炭素材料、黒鉛構造の発達した炭素材料等が使用できる。炭素質電極には必要に応じて導電性を高めるために導電材を添加してもよく、有機バインダを加えて金属集電体上に薄膜状に成形されて集電体と一体化された電極体を形成する。ここで使用する有機バインダとしては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂等が好ましい。また、金属集電体としては、アルミニウム、ステンレス鋼等の箔、網等が使用できる。特にアルミニウムが軽量かつ低抵抗であるので好ましい。

電気二重層キャパシタに用いられる電解液には水系電解液と非水系電解液とがあるが、耐電圧は水系で約0.8V、非水系で約2.5Vである。電気二重層キャパシタの静電エネルギーは耐電圧の2乗に比例するので、エネルギー密度の点からは非水系電解液を使用した方が約9倍大きくできるので好ましい。

本発明の電気二重層キャパシタの非水系電解液の溶質としては、R¹R²R³R⁴N⁺又はR¹R²R³R⁴P⁺（ただし、R¹、R²、R³、R⁴はそれぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基）で表される第4級オニウムカチオンと、BF₄⁻、PF₆⁻、CF₃SO₃⁻、AsF₆⁻、N(SO₂CF₃)₂⁻、ClO₄⁻等のアニオンとからなる塩のいずれか1種又は2種以上を混合したものが好ましい。

また、非水系電解液に使用される有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネート、スルホラン及びスルホラン誘導体等が好ましい。特にプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、アセトニトリル、スルホラン及びメチルスルホランからなる群から選ばれる1種以上が好ましい。

本発明の電気二重層キャパシタの形状としては、一対の長尺状の電極体を長尺

状のセパレータを介して巻回し、非水系電解液を含浸させて有底円筒型のケースに収容してなる円筒型、及び矩形の電極体を正極体及び負極体としてセパレータを介して複数交互に積層し、非水系電解液を含浸させて有底角型ケースに収容してなる角型等が大容量が得られるので好ましい。

5 以下に、本発明の実施例（例1）及び比較例（例2、3）により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。

[例1]

溶剤紡糸レーヨンをCSF値が20mIとなるまで叩解し、これを用いて厚さ40μm、密度0.40g/cm³のセルロース紙を抄造した。破断強度は0.

10 70kg/cm幅、空隙率は72%であった。

繊維径30μmのポリエステルモノフィラメントからなる目開き250メッシュ、厚さ47μm、開口率50%のポリエステルネットを上記セルロース紙に重ね、これを幅6.6cm、長さ13.6cmの長方形状に打ち抜いてセパレータとした。

15 比表面積1800m²/gの高純度活性炭粉末80重量%、導電材としてカーボンブラック10重量%、バインダとしてポリテトラフルオロエチレン10重量%からなる混合物を、エタノールを滴下しつつ混練し、ロール圧延して厚さ140μmのシート電極を作製した。これを200℃で30分乾燥してエタノールを除去した後、リード引出部を有する厚さ40μmのアルミニウム箔集電体の幅6cm、長さ13cmの部分の両面に導電性接着剤を用いて接合し、さらにロール20 プレスして厚さ330μmの、集電体と一体化された電極を作製し、正極及び負極とした。

上記正極18枚と上記負極18枚とを上記セパレータを介して交互に積層し、積層素子を得た。この素子を高さ15cm、幅7cm、厚さ2.2cmの有底角25 型アルミニウムケースに収容し、注液孔を有するアルミニウム上蓋に絶縁気密状に取り付けられた正極端子と負極端子にそれぞれの電極リードをまとめて超音波溶接した後、該上蓋を角型ケース開口部にはめ込み、周辺部をレーザー溶接して封口した。

30 次に、上蓋の注液孔を開けた状態で200℃で24時間真空乾燥処理した後、プロピレンカーボネートに1.5mol/1のトリエチルモノメチルアンモニウムテトラフルオロボレートを溶解した溶液を電解液とし、上記注液孔より上記素

子に真空含浸させた後、注液孔に安全弁を装填して気密に封止し、電気二重層キャパシタセルを得た。

上記電気二重層キャパシタセルを用い、2.5Vにて30分間定電圧充電した後、300mAの定電流で1.0Vまで放電し、2.5Vから1.0Vまでの放電カーブの勾配から容量を求めた。また、放電初期の電圧低下より内部抵抗を算出した。さらに2.5Vで12時間定電圧充電した後、開路状態で放置し、72時間後の保持電圧を測定した。

また、電解液を素子に真空含浸させ終わってから、電気二重層キャパシタセルが上記容量となって一定となるまでの時間を測定し、これを電解液含浸時間とした。結果を表1に示す。

[例2 (比較例)]

セパレータを例1で使用したセルロース紙1枚で構成し、電極体の枚数を正極、負極ともに23枚とした以外は例1と同様にして電気二重層キャパシタセルを作製した。このセルを用い、例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

[例3 (比較例)]

セパレータを例1で使用したセルロース紙2枚で構成した以外は例1と同様にして電気二重層キャパシタセルを作製した。このセルを用い、例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

表1

	容量 (F)	抵抗 (mΩ)	電解液含浸 含浸時間	72時間後の 保持電圧 (V)
例1	1850	2.2	0.5分	2.45
例2	2380	1.7	6時間	0.17
例3	1850	2.3	30分	1.51

20 産業上の利用可能性

本発明によれば、内部抵抗が低く、自己放電が少なくて電圧保持性に優れ、容量密度が高い電気二重層キャパシタが得られる。また、本発明の電気二重層キャパシタは高密度に電極とセパレータが積層して配置された構造を有していても、製造時の電解液の吸液性に優れているため、生産性が高い。

25 さらに、本発明におけるセパレータは高強度であるため、巻回するにも充分な

強度を有しており、巻回型の電気二重層キャパシタも容易に作製できる。本発明による電気二重層キャパシタは、特に放電容量が50～20000F、又は放電電流が1～1000Aの大容量、大電流向けの巻回型及び積層型電気二重層キャパシタに好適である。

請求の範囲

1. 炭素質電極からなる正極と負極との間にセパレータを配置して素子を形成し、該素子に非水系電解液を含浸させてなる電気二重層キャパシタにおいて、前記セパレータは、厚さ $10 \sim 100 \mu\text{m}$ かつ空隙率 $50 \sim 90\%$ のシートと、
5 厚さ $10 \sim 80 \mu\text{m}$ かつ開口率 $30 \sim 80\%$ かつ目開き $50 \sim 350$ メッシュのネット状のスペーサと、を重ねてなることを特徴とする電気二重層キャパシタ。
2. 前記ネット状のスペーサは、ポリエステル、ポリイミド、含フッ素ポリオレフイン又はポリフェニレンサルファイドの繊維からなるネットである特許請求
10 の範囲 1 に記載の電気二重層キャパシタ。
3. 前記ネット状のスペーサは、繊維径 $10 \sim 80 \mu\text{m}$ の繊維からなるネットである特許請求の範囲 1 又は 2 に記載の電気二重層キャパシタ。
4. 炭素質電極からなる正極と負極との間にセパレータを配置して素子を形成し、該素子に非水系電解液を含浸させてなる電気二重層キャパシタにおいて、前記セパレータは、厚さ $10 \sim 100 \mu\text{m}$ かつ空隙率 $50 \sim 90\%$ のシートと、
15 平均粒径 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ の粒子から形成される厚さ $10 \sim 80 \mu\text{m}$ かつ空隙率 $50 \sim 85\%$ のスペーサ層と、を重ねてなることを特徴とする電気二重層キャパシタ。
5. 前記シートは、セルロース紙からなる特許請求の範囲 1、2、3 又は 4 に記
20 載の電気二重層キャパシタ。
6. 前記セルロース紙は、再生セルロース繊維を叩解してなる繊維を 50 重量% 以上含んで抄造されてなる紙である特許請求の範囲 5 に記載の電気二重層キャパシタ。
7. 炭素質電極が比表面積 $100 \sim 2500 \text{ m}^2/\text{g}$ の炭素材料と有機バインダー
25 とからなる特許請求の範囲 1、2、3、4、5 又は 6 に記載の電気二重層キャパシタ。
8. 非水系電解液は、溶質が $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ 又は $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{P}^+$ (ただし、
R¹、R²、R³、R⁴ はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 6 のアルキル基である) で
表される第 4 級オニウムカチオンと、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 AsF_6^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 又は ClO_4^- のアニオンとからなる塩であり、溶媒がプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート
30

、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、アセトニトリル、スルホラン及びメチルスルホランからなる群から選ばれる1種以上である特許請求の範囲1、2、3、4、5、6又は7に記載の電気二重層キャパシタ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04984

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ H01G9/02, H01G9/038, H01G9/155

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ H01G9/02, H01G9/038, H01G9/155

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No.121013/1989 (Laid-open No.59631/1991) (ISUZU MOTORS LIMITED), 12 June, 1991 (12.06.91), claims of utility model; page 4, line 12 to page 5, line 10; Fig. 1 (Family: none)	1-8
A	JP, 4-151816, A (NEC Corporation), 25 May, 1992 (25.05.92), Claims (Family: none)	1-8
A	JP, 61-75512, A (NEC Corporation), 17 April, 1986 (17.04.86), Claims (Family: none)	1-8
A	JP, 9-260214, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 03 October, 1997 (03.10.97), Claims; Par. Nos. [0015], [0021] (Family: none)	4-8
A	JP, 11-168033, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 22 June, 1999 (22.06.99),	5-6

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 December, 1999 (06.12.99)

Date of mailing of the international search report
21 December, 1999 (21.12.99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone N .

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04984

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Claims (Family: none) JP, 10-50557, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 20 February, 1998 (20.02.98), Claims; Par. Nos. [0022] to [0025] (Family: none)	1-8
A	JP, 11-135369, A (NEC Corporation), 21 May, 1999 (21.05.99), Claims (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int C16 H01G9/02, H01G9/038, H01G9/155

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int C16 H01G9/02, H01G9/038, H01G9/155

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-1999年

日本国実用新案登録公報 1996-1999年

日本国登録実用新案公報 1994-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	日本国実用新案登録出願1-121013号 (日本国実用新案登録出願公開3-59631号) の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム (いすゞ自動車株式会社), 12.6月.1991 (12.06.91), 実用新案登録請求の範囲, 第4頁第12行-第5頁第10行, 第1図参照 (ファミリーなし)	1-8
A	JP, 4-151816, A (日本電気株式会社), 25.5月.1992 (25.05.92), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
A	JP, 61-75512, A (日本電気株式会社), 17.4月.1986 (17.04.86), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 06.12.99	国際調査報告の発送日 21.12.99
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 桑原 清 電話番号 03-3581-1101 内線 3520 5R 9375

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP, 9-260214, A (旭硝子株式会社), 3.10月.1997 (03.10.97), 特許請求の範囲, 【0015】 , 【0021】 (ファミリーなし)	4-8
A	JP, 11-168033, A (旭硝子株式会社), 22.6月.1999 (22.06.99), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	5-6
A	JP, 10-50557, A (旭硝子株式会社), 20.2月.1998 (20.02.98), 特許請求の範囲, 【0022】～【0025】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP, 11-135369, A (日本電気株式会社), 21.5月.1999 (21.05.99), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8